

01149734

PREPARATION OF FOAM WITH GOOD WEATHER RESISTANCE

PUB. NO.: 58-087134 [A]

PUBLISHED: May 24, 1983 (19830524)

INVENTOR(s): YOSHIOKI HIKARI

NEGISHI TOMIO

YAMAUCHI FUKIO

APPLICANT(s): DAINIPPON INK & CHEM INC [000288] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-184471 [JP 81184471]

FILED: November 19, 1981 (19811119)

ABSTRACT

PURPOSE: To prepare the titled foam without discoloration of a printed pattern, by applying the printed pattern with a UV-screening action to the surface of a specific resin layer containing a reactive plasticizer, a photosensitizer, and a foaming agent and then foaming with heat after UV-light irradiation.

CONSTITUTION: A reactive plasticizer (e.g., ethylene glycol), a photosensitizer (e.g., benzoin), a foaming agent comprising a combination of an azo compound (e.g., diazoaminobenzene) and a hydrazide compound (e.g., benzenesulfonyl hydrazide), and the like are blended with a mixture of 90-50pts.wt. PVC and 10-50pts.wt. vinyl chloride/vinyl acetate copolymer to yield a plastisol. The resulting plastisol is applied to a substrate such as paper or wood and heated for gel formation. Then a printed pattern is formed on the plastisol using printing inks with UV-screening action and heated to be foamed after UV-light irradiation.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—87134

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 J 9/06

// B 29 D 27/00

識別記号

庁内整理番号

7438—4F

2114—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月24日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 耐候性の良好な発泡体の製造法

埼玉県比企郡嵐山町菅谷95—1

⑯ 特 願 昭56—184471

⑯ 発 明 者 山内富喜雄

⑰ 出 願 昭56(1981)11月19日

浦和市別所4—3—5

⑱ 発 明 者 義沖光

⑰ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

船橋市習志野台4—4—2

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑱ 発 明 者 根岸富夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐候性の良好な発泡体の製造法

## 2. 特許請求の範囲

反応性可塑剤、光増感剤、発泡剤等を含有する樹脂層表面に、紫外線遮蔽効果のある印刷模様を施し、紫外線を照射し次いで加熱することにより印刷模様部分を発泡せしめて凹凸表面を呈する発泡体を得る方法に於て、樹脂層をポリ塩化ビニルと酢酸ビニル—塩化ビニル共重合体との混合物によって形成すると共に、発泡剤としてアゾ系化合物からなる発泡剤とヒドラジド系化合物からなる発泡剤とを組合せて用いることを特徴とする耐候性の良好な発泡体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は樹脂組成物層をポリ塩化ビニルと酢酸ビニル—塩化ビニル共重合体との混合物によって形成する凹凸模様を有する発泡体の製造法に関するものである。

従来のこの種の凹凸模様を有する発泡体は、反応性可塑剤、

光増感剤、発泡剤等を含有する樹脂組成物層を、ポリ塩化ビニル単独又は塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体単独で形成している。

その上、従来は発泡剤もアゾ系化合物単独又はヒドラジド系化合物単独を用いていた。特にアゾ系化合物の中ではアゾジカーボンアミド、またヒドラジド系化合物の中ではp・p'-オキシビス—ベンゼンスルホニルヒドラジドが一般的に使用されている。

しかし、従来の樹脂組成物層と発泡剤との組合せによる発泡体原反の色は黄色又は土色を呈するばかりでなく、その色も経時変化を起すという欠点がある。そのため、印刷模様も次第に退色していったので、デザイン或はその配色にも制約を受けているのが実状である。

本発明者等は斯かる欠点を改良すべく鋭意研究し、経時変化の少ない即ち耐候性の良好な発泡体の製造法を見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は反応性可塑剤、光増感剤、発泡剤等を含有

する樹脂層表面に、紫外線遮蔽効果のある印刷模様を施し、紫外線を照射し、次いで加熱することにより印刷模様部分を発泡せしめて凹凸表面を呈する発泡体を得る方法に於て、樹脂層をポリ塩化ビニルと酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体との混合物によって形成すると共に、発泡剤としてアゾ系化合物からなる発泡剤とヒドラジド系化合物からなる発泡剤とを組合せて用いることを特徴とする耐候性の良好な発泡体の製造法を提供することにある。

本発明で使用する反応性可塑剤は、少くとも2個の重合可能な不飽和結合を有し、ポリ塩化ビニルと酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体との混合物に相溶性が良好なものである。例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、1・6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とから得られる多官能性アクリルモノマー：ジアリ

- 3 -

ルスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、デシルアリルサルファイド、デシルチオベンゾエート、ベンジルジアセチル、硝酸ウラニル、エオシン或いはチオニン等が挙げられる。その他の例えばトリニトロアニリン、ニトロナフタレン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、ピクラミド等の芳香族ニトロ化合物：ナフトキノン、アンスラキノン、2・3-ジフェニルアンスラキノン等のキノン類：アンスロン類：ビリリウム塩類等を前記の光増感剤と併用して用いるとより効果的である。光増感剤の添加量は反応性可塑剤の重量に対し、0.001～10重量%程度用いる。

亦、本発明の発泡体の基体となる樹脂層は、ポリ塩化ビニルと酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体との混合物からなり、その混合比はポリ塩化ビニル約90～50重量部に対し、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体約10～50重量部とするのが好ましい。更に、本発明で使用する発泡剤はジアゾミノベンゼン、1・3-ジフェニルトリアゼン、アゾジカーボンアミド、1・1'-アゾ-ビスホルムアミド、2・2'-アゾ

- 5 -

ルマレート、ジアリルイタコネート等の脂肪族不飽和酸のアリルエステル：ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油等の多価エポキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸とより得られるエポキシアクリレート：不飽和ポリエステル：無水フタル酸、アジピン酸、テレフタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコールとアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和一塩基酸より得られるポリエステルアクリレート、例えばビスメタアクリロイルオキシエチレンフタレート等が挙げられる。

又、本発明で使用する光増感剤は紫外線の照射により光励起による反応性可塑剤の架橋反応を容易ならしめるものであり、例えばベンゾイン、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -アリルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインインプロピルエーテル、ベンゾイン-*iso*-ブチルエーテル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、*p*-ブロムベンゾフェノン、4・4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、ジフェニル

- 4 -

-インプロパロニトリル、アゾヘキサヒドロベンゾニトリル等のアゾ化合物からなる発泡剤と、ベンゼンスルホンヒドラジド、*p*・*p'*-オキシ-ビス-ベンゼンスルホンヒドラジド等のヒドラジド化合物からなる発泡剤とを組合せて用いる。

なお、本発明における紫外線遮蔽効果のある印刷模様は、従来から知られているこの種印刷インキ及び印刷方法を用いることにより施されるものであり、紫外線の照射は例えば高圧水銀灯を有する紫外線照射装置を用いて行うものである。

また、本発明の樹脂層には前記の添加剤即ち反応性可塑剤、光増感剤、発泡剤の他に必要に応じて通常の可塑剤、安定剤、充填剤、顔料等の添加剤を適宜に配合せしめることもできる。

更に、本発明においては反応性可塑剤、光増感剤、発泡剤等を含有する樹脂層をプラスチックフィルム、金属板、紙、木材等の基材に施してから発泡せしめ、これらを裏打ち材として製品の一部とするか又はその後の工程でこれらを剥離してもよいが、場合によっては最初から基材を用いなくて発泡せしめることもある。

- 6 -

本発明によって得られた発泡体原反の色は炭青色であるため、印刷模様の彩色を鮮明なものとするのが可能となった。その上、発泡体原反の色は経時変化しなくなったため、印刷模様の色彩は退色がほとんど無くなった。

従って、印刷模様を施す際に該模様のデザイン、配色等の制約が極めて少なくなった。

而して、本発明によって得られた発泡体は壁材、床材、包装材等として利用され、殊に絵柄と同調した凹凸模様を有する発泡体が要求される場合にも充分その要求に応えられる。

次に本発明の実施例を示す。

ポリ塩化ビニルペーストレジン	75重量部
酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体ペーストレジン	25重量部
DOP	30重量部
DBP	25重量部
トリメチロールプロパントリメタクリレート	10重量部
アゾジカーボンアミド	2.5重量部

- 7 -

試験では退色度5~4級という良い成績であった。

特許出願人  
大日本インキ化学工業株式会社

p・p'-オキシビスベンゼン スルホニルヒドラジド	33重量部
Ca-Zn系安定剤	3重量部
ベンゾインモノメチルエーテル	0.2重量部

上記組成のプラスチックを坪量80g/m<sup>2</sup>の壁紙用裏打紙上に200±20μ厚みに塗布し、120℃のオーブン中で1分間加熱して印刷し得る状態にゲル化させた。

次に、該ゲル化させたゲル化シート上に紫外線遮蔽効果の異なる3種類の印刷インキにて重なり部分のない3色の印刷模様をグラビア印刷機で施した。

次いで、該印刷面に40W/cmの高圧水銀灯を具えた紫外線照射装置にて光源との距離10cmの平面を40m/minの速度で移動させながら紫外線照射を行ない、更に195℃のオーブン中で90秒間加熱発泡させてから放冷して壁材を得た。

この壁材は3種類の厚みの異なる絵柄と同調した多段凹凸面を呈すると共に、JIS A6921-1976による退色性

- 8 -